

Bibliographic Information

Light-diffusion aromatic polycarbonate compositions. Mitsunaga, Masaki. (Teijin Chemicals Ltd., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (2001), 18 pp. CODEN: JKXXAF JP 2001214049 A2 20010807 Patent written in Japanese. Application: JP 2000-127307 20000427. Priority: JP 99-333771 19991125. CAN 135:153631 AN 2001:573359 CAPLUS (Copyright 2003 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
JP 2001214049	A2	20010807	JP 2000-127307	20000427

Priority Application

JP 1999-333771	A	19991125
----------------	---	----------

Abstract

The compns., useful for light-diffusion plates, etc., contain (A) 100 parts polymers contg. 80-99.995% arom. polycarbonates and 0.005-20% polymeric fine particles, (B) 0.0001-0.05 part ≥ 1 P-based stabilizers chosen from di- or mono-R1-substituted biphenyl and (R2O)3P [R1 = P(OR3)2; R2 = dialkyl-substituted C8-20 arom. group; R3 = (alkyl-substituted) C6-20 arom. group], (C) 0.001-1.0 part tri-Me phosphate, (D) 0.001-1.0 part hindered phenol compds., and (E) 0-0.5 part fluorescent brighteners. Thus, a compn. contg. (A) 99 parts bisphenol A-phosgene copolymer, (B) 1 part MBX 5 (crosslinked acrylic polymer particle), (C) 0.003 part a 71:15:14 mixt. of (a) a 100:50:1 mixt. of tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl) 4,4'-biphenylenediphosphonite, tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl) 4,3'-biphenylenediphosphonite, and tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl) 3,3'-biphenylenediphosphonite, (b) a 5:3 mixt. of bis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4-phenylphenylphosphonite and bis(2,4-di-tert-butylphenyl)-3-phenylphenylphosphonite, and (c) tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite, (D) 0.05 part tri-Me phosphate, and (E) 0.15 part octadecyl 3-(4-hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl)propionate was injection-molded to give a test piece showing total light transmittance (ASTM D 1003) 78.1% and good heat and moisture discoloration resistance.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-214049

(P2001-214049A)

(43) 公開日 平成13年8月7日 (2001.8.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 L 69/00		C 0 8 L 69/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	
5/13		5/13	
5/51		5/51	
5/521		5/521	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-127307 (P2000-127307)	(71) 出願人	000215888 帝人化成株式会社 東京都千代田区内幸町 1 丁目 2 番 2 号
(22) 出願日	平成12年4月27日 (2000.4.27)	(72) 発明者	光永 正樹 東京都千代田区内幸町 1 丁目 2 番 2 号 帝 人化成株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平11-333771	(74) 代理人	100077263 弁理士 前田 純博
(32) 優先日	平成11年11月25日 (1999.11.25)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光拡散性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物

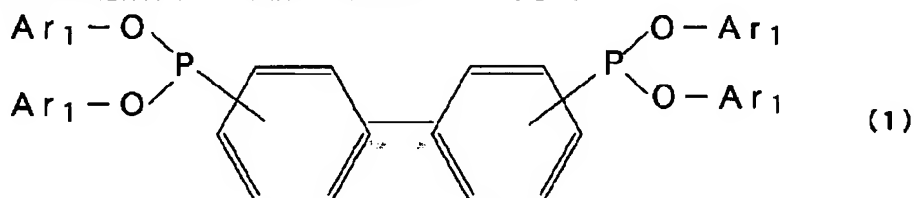
(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、高い光拡散性を有し、かつ溶融滞留時の組成物の変色が抑制され、熱や湿気に曝されても優れた色調を保持し、長期間の色調において優れた光拡散性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を提供する。

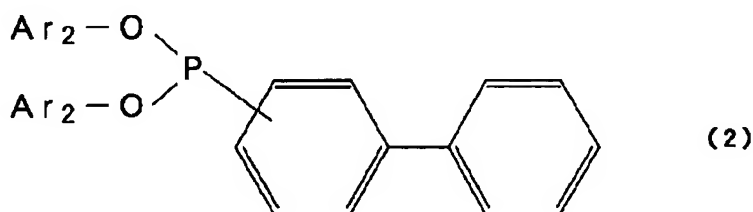
【解決手段】 (A) 芳香族ポリカーボネート樹脂 (A成分) 80~99.995重量%、および (B) 高分子微粒子 (B成分) 0.005~20重量%からなるポリカーボネート樹脂組成物100重量部に対し、(C) 特定のリン系安定剤 (C成分) 0.0001~0.05重量部、(D) トリメチルホスフェート (D成分) 0.001~1.0重量部、(E) ヒンダードフェノール系化合物 (E成分) 0.001~1.0重量部および (F) 蛍光増白剤 (F成分) 0~0.5重量部を含んでなる光拡散性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

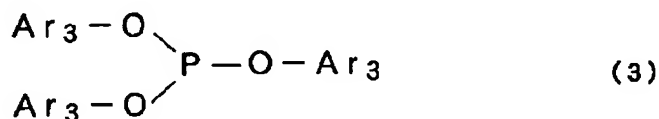
【請求項1】 (A) 芳香族ポリカーボネート樹脂 (A成分) 80～99.995重量%、および (B) 高分子微粒子 (B成分) 0.005～20重量%からなるポリカーボネート樹脂組成物100重量部に対し、(C) 下記一般式(1)で表される化合物(c-1成分)、下記一般式(2)で表される化合物(c-2成分)、下記一般式(3)で表される化合物(c-3成分)より選ばれ



【化2】



【化3】



【式中、 Ar_1 、 Ar_2 は炭素原子数6～20のアルキル置換基があってもよい芳香族基であって、同一でも異なってもよい。また Ar_3 は炭素原子数8～20のジアルキル置換芳香族基であって、同一でも異なってもよい。】

【請求項2】 C成分がc-1成分40～90重量%、c-2成分5～25重量%、およびc-3成分5～50重量%の合計100重量%からなる請求項1記載の光拡散性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光拡散性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物に関する。更に詳しくは、高い光拡散性を有し、かつ熔融滞留時の該組成物の変色が抑制され、熱や湿気に曝されても優れた色調を保持する光拡散性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より各種照明カバー、透過型ディスプレイ用の光拡散板、自動車メーター用の拡散板、各種銘板などの光拡散性が要求される用途に、芳香族ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、塩化ビニル樹脂のごとく透明性樹脂に有機物や無機物の光拡散剤を分散させた材料が広く用いられている。この様な透明性樹脂の中で特に芳香族ポリカーボネート樹脂は機械

的、耐熱性、耐候性に優れている上、高い光線透過率を備えた樹脂として幅広く使用されている。また光拡散剤としては、架橋構造を有する有機系粒子があり、さらに詳しくは架橋アクリル系粒子、架橋シリコン系粒子や架橋スチレン系粒子などが挙げられる。さらに炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、酸化チタン、弗化カルシウムなどの無機系粒子あるいはガラス短繊維などの無機系繊維がある。特に有機系粒子は無機系粒子に比べて成形品の表面平滑性に優れているおり高度な成形品外観を達成できるため、幅広い用途に適用可能である。

【化1】

た少なくとも一種以上の特定のリン系安定剤 (C成分) 0.0001～0.05重量部、(D) トリメチルホスフェート (D成分) 0.001～1.0重量部、(E) ヒンダードフェノール系化合物 (E成分) 0.001～1.0重量部および (F) 蛍光増白剤 (F成分) 0～0.5重量部を含んでなる光拡散性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【0003】当業界で一般的に知られているように、公知の熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂のほとんどは熱や湿気に曝されるとある程度の影響を受ける。したがって通常は樹脂に安定剤を添加し、熱による変質を抑制して色調を保持しようとする試みが行われている。芳香族ポリカーボネート樹脂の安定化についても以下に示すような試みが行われている。

【0004】例えば、特開昭52-147655号公報には、ポリカーボネート樹脂、トリメチルホスフェートおよび染料からなる樹脂組成物が提案され、色調が良好であることが記載されている。特開昭54-6052号公報には、ポリカーボネート樹脂にベンゼンジメチルホスホネート等を配合することにより上記処理時の変色

が抑制されることが記載されている。特開平04-103626号公報、特開平05-9286号公報、および特開平05-239333号公報には、ポリカーボネート樹脂を溶融エステル交換法で製造する際、かかる製造後樹脂が溶融状態にある段階で安定剤を配合することにより、良好な安定性が達成されることが記載されている。しかしながらこれらの提案においては、熱安定性に関してより高度な要求がなされ、かつ熱による変質の因子となりやすい光拡散剤の配合を十分に考慮したものとはいえず、かかる光拡散性が要求される用途では黄変の問題を更に抑制することが要求される場合がある。

【0005】一方、光拡散剤を配合した場合のポリカーボネート樹脂組成物の熱安定性を改良する方法としては、特開平07-138464号公報には、ポリカーボネート樹脂にホスフィン化合物およびヒンダードフェノール系酸化防止剤を配合することにより有機光拡散剤を配合した場合においても変色が少ないことが記載されている。また特開平07-149945号公報においても同様の安定剤の組合せが好ましい旨が記載されている。

【0006】更に、特開平09-3310号公報には、ポリカーボネート樹脂と、光拡散剤として炭酸カルシウム粒子およびミルドファイバーからなる樹脂組成物に、更に安定剤としてホスファイト化合物および／またはホスフェート化合物、およびフェノール系酸化防止剤を含んでなる樹脂組成物が記載されている。

【0007】しかしながら、現実の使用においては必ずしもこれらの処方により、光拡散剤を含有するポリカーボネート樹脂組成物における長期間の変色が十分に抑制されるとはいえないことがある。これは長期間の使用における変色は耐熱老化のみが要因ではなく、湿気に曝されることが重要な要因の1つとなっているからと考えられる。すなわち、ポリカーボネート樹脂は湿気に曝された状態で、加水分解を起こすことが知られており、耐熱安定剤の種類によってはポリカーボネート樹脂の加水分解は加速される場合がある。当業界で一般的に知られているように加水分解による樹脂の変質により、しばしばポリマーが黄変する。したがって耐熱安定剤の選択と添加量は慎重に行うべきであり、先程示した特開平07-138464号公報、特開平07-149995号公報、特開平09-3310号公報は湿気に曝された場合における、耐熱安定剤を含むポリカーボネート樹脂の加水分解を十分考慮したものではない。このため高い光拡散性を有し、かつ溶融滞留時の組成物の変色が抑制されるとともに、熱や湿気に曝されても優れた色調を保持し、長期間の色調において優れる光拡散性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物が求められている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高い光拡散性を有し、かつ溶融滞留時の組成物の変色が抑制され、熱や湿気に曝されても優れた色調を保持し、長期間の色調において優れる光拡散性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を提供することにある。本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、芳香族ポリカーボネート樹脂と高分子微粒子を特定の割合で配合した混合物に、特定のリン系安定剤、トリメチルホスフェート、ヒンダードフェノールおよび蛍光増白剤を配合した光拡散性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物が、溶融滞留時に該組成物の変色が抑制され、熱や湿気に曝されても優れた色調を保持することを見出し、本発明に到達した。

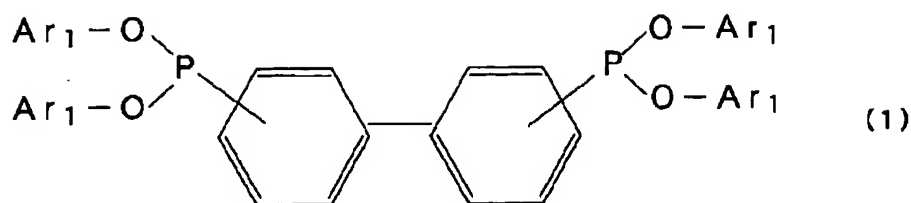
【0009】かかる効果を発揮する原因は特定されていないが以下のように予想される。すなわち、芳香族ポリカーボネート樹脂に各種の高分子微粒子を添加し溶融成形等を行った場合、高分子微粒子の耐熱安定性に起因する変質が生じ、それが因子となり芳香族ポリカーボネート樹脂の変質も加速されているものと考えられる。更に高分子微粒子の一般的製法である乳化重合法において使用される乳化剤等の残留物が湿気に曝された場合の変質を促進しているものと考えられる。したがって本発明における特定のリン系安定剤および酸化防止剤の組合せにおいては、単に芳香族ポリカーボネート樹脂のそれらの因子により生ずる変質を抑制するのみではなく、高分子微粒子自体の変質を抑制し、高分子微粒子中に含有される不純物が変質を促進させない作用が発揮されているものと予想される。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A)芳香族ポリカーボネート樹脂80～99.995重量%、および(B)高分子微粒子0.005～20重量%からなるポリカーボネート樹脂組成物100重量部に対し、(C)下記一般式(1)で表される化合物(c-1成分)、下記一般式(2)で表される化合物(c-2成分)、下記一般式(3)で表される化合物(c-3成分)より選ばれた少なくとも一種以上の特定のリン系安定剤(C成分)0.0001～0.05重量部、(D)トリメチルホスフェート(D成分)0.001～1.0重量部、(E)ヒンダードフェノール系化合物(E成分)0.001～1.0重量部および(F)蛍光増白剤(F成分)0～0.5重量部を含んでなる光拡散性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物に関する。

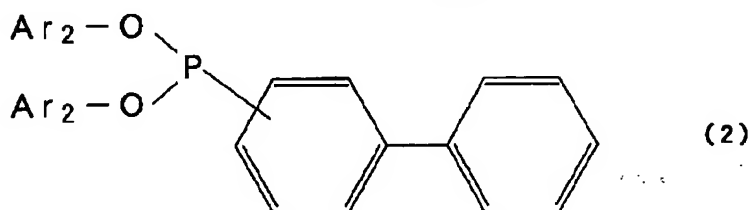
【0011】

【化4】



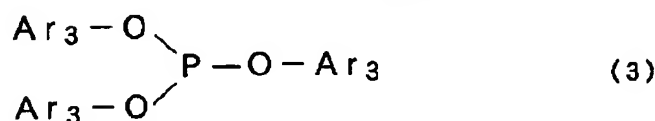
【0012】

【化5】



【0013】

【化6】



【0014】〔式中、 Ar_1 、 Ar_2 は炭素原子数6～20のアルキル置換基があってもよい芳香族基であって、同一でも異なってもよい。また Ar_3 は炭素原子数8～20のジアルキル置換芳香族基であって、同一でも異なってもよい。〕

【0015】以下、本発明についてさらに詳細に説明する。本発明のA成分におけるポリカーボネート樹脂とは、通常二価フェノールとカーボネート前駆体とを界面重縮合法、溶融エステル交換法で反応させて得られたものの他、カーボネートプレポリマーを固相エステル交換法により重合させたもの、または環状カーボネート化合物の開環重合法により重合させて得られるものである。

【0016】ここで使用される二価フェノールの代表的な例としては、ハイドロキノン、レゾルシノール、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス{(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチル)フェニル}メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通称ビスフェノールA)、2, 2-ビス{(4-ヒドロキシ-3-メチル)フェニル}プロパン、2, 2-ビス{(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチル)フェニル}プロパン、2, 2-ビス{(3-イソプロピル-4-ヒドロキシ)フェニル}プロパン、2, 2-ビス{(4-ヒドロキシ-3-フェニル)フェニル}プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3-ジメチルブタン、2, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メ

チルペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-イソプロピルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス{(4-ヒドロキシ-3-メチル)フェニル}フルオレン、 α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-o-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5, 7-ジメチルアダマンタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルおよび4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエステル等があげられ、これらは単独または2種以上を混合して使用できる。

【0017】なかでもビスフェノールA、2, 2-ビス{(4-ヒドロキシ-3-メチル)フェニル}プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3-ジメチルブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンおよび α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼンからなる群より選ばれた少なくとも1種のビスフェノールより得られる単独重合体または共重合体が好ましく、特に、ビスフェノールAの単独重合体および1, 1-ビス(4-ヒドロキシ

シフェニル) - 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンとビスフェノールA、2, 2-ビス{(4-ヒドロキシ-3-メチル)フェニル}プロパンまたは α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼンとの共重合体が好ましく使用される。

【0018】カーボネート前駆体としてはカルボニルハライド、カーボネートエステルまたはハロホルメート等が使用され、具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネートまたは二価フェノールのジハロホルメート等が挙げられる。

【0019】上記二価フェノールとカーボネート前駆体を界面重縮合法または溶解エステル交換法によって反応させてポリカーボネート樹脂を製造するに当っては、必要に応じて触媒、末端停止剤、二価フェノールの酸化防止剤等を使用してもよい。またポリカーボネート樹脂は三官能以上の多官能性芳香族化合物を共重合した分岐ポリカーボネート樹脂であっても、芳香族または脂肪族の二官能性カルボン酸を共重合したポリエステルカーボネート樹脂であってもよく、また、得られたポリカーボネート樹脂の2種以上を混合した混合物であってもよい。

【0020】三官能以上の多官能性芳香族化合物としては、フロログルシン、フロログルシド、または4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプテン-2, 2, 4, 6-トリメチル-2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、1, 3, 5-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 6-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、4-{4-[1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン}- α , α -ジメチルベンジルフェノール等のトリスフェノール、テトラ(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)ケトン、1, 4-ビス(4, 4-ジヒドロキシトリフェニルメチル)ベンゼン、またはトリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸およびこれらの酸クロライド等が挙げられ、中でも1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタンが好ましく、特に1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンが好ましい。

【0021】かかる分岐ポリカーボネート樹脂を生ずる多官能性化合物を含む場合、かかる割合は、芳香族ポリカーボネート全量中、0.001~1モル%、好ましくは0.005~0.5モル%、特に好ましくは0.01~0.3モル%である。また特に溶解エステル交換法の場合、副反応として分岐構造が生ずる場合があるが、かかる分岐構造量についても、芳香族ポリカーボネート全量中、0.001~1モル%、好ましくは0.005~

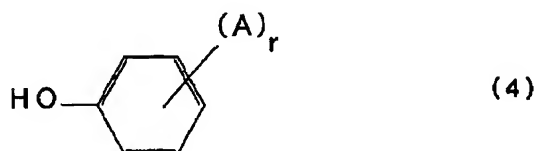
0.5モル%、特に好ましくは0.01~0.3モル%であるものが好ましい。尚、かかる割合については ^1H -NMR測定により算出することが可能である。

【0022】界面重縮合法による反応は、通常二価フェノールとホスゲンとの反応であり、酸結合剤および有機溶媒の存在下に反応させる。酸結合剤としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物またはピリジン等のアミン化合物が用いられる。有機溶媒としては、例えば塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素が用いられる。また、反応促進のために例えばトリエチルアミン、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイド、テトラ-n-ブチルホスホニウムブロマイド等の第三級アミン、第四級アンモニウム化合物、第四級ホスホニウム化合物等の触媒を用いることもできる。その際、反応温度は通常0~40℃、反応時間は10分~5時間程度、反応中のpHは9以上に保つのが好ましい。

【0023】また、かかる重合反応において、通常末端停止剤が使用される。かかる末端停止剤として単官能フェノール類を使用することができる。単官能フェノール類は末端停止剤として分子量調節のために一般的に使用され、また得られたポリカーボネート樹脂は、末端が単官能フェノール類に基づく基によって封鎖されているので、そうでないものと比べて熱安定性に優れている。かかる単官能フェノール類としては、一般にはフェノールまたは低級アルキル置換フェノールであって、下記一般式(4)で表される単官能フェノール類を示すことができる。

【0024】

【化7】



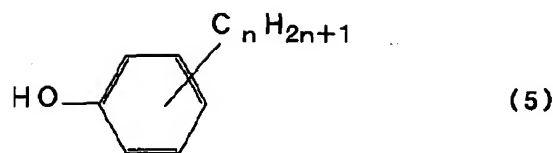
【0025】(式中、Aは水素原子または炭素数1~9の直鎖または分岐のアルキル基あるいはフェニル基置換アルキル基であり、rは1~5、好ましくは1~3の整数である。)上記単官能フェノール類の具体例としては、例えばフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-クミルフェノールおよびイソオクチルフェノールが挙げられる。

【0026】また、他の単官能フェノール類としては、長鎖のアルキル基あるいは脂肪族ポリエステル基を置換基として有するフェノール類または安息香酸クロライド類、もしくは長鎖のアルキルカルボン酸クロライド類も示すことができる。これらのなかでは、下記一般式

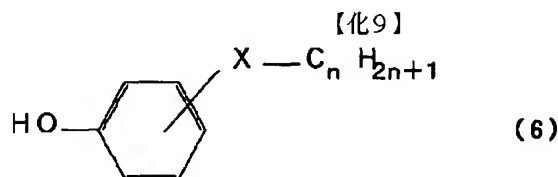
(5)および(6)で表される長鎖のアルキル基を置換基として有するフェノール類が好ましく使用される。

【0027】

【化8】



【0028】



【0029】(式中、Xは-R-O-、-R-CO-O-または-R-O-CO-である、ここでRは単結合または炭素数1~10、好ましくは1~5の二価の脂肪族炭化水

【0030】かかる一般式(5)の置換フェノール類としてはnが10~30、特に10~26のものが好ましく、その具体例としては例えばデシルフェノール、ドデシルフェノール、テトラデシルフェノール、ヘキサデシルフェノール、オクタデシルフェノール、エイコシルフェノール、ドコシルフェノールおよびトリアコンチルフェノール等を挙げることができる。

【0031】また、一般式(6)の置換フェノール類としてはXが-R-CO-O-であり、Rが単結合である化合物が適当であり、nが10~30、特に10~26のものが好適であって、その具体例としては例えばヒドロキシ安息香酸デシル、ヒドロキシ安息香酸ドデシル、ヒドロキシ安息香酸テトラデシル、ヒドロキシ安息香酸ヘキサデシル、ヒドロキシ安息香酸エイコシル、ヒドロキシ安息香酸ドコシルおよびヒドロキシ安息香酸トリアコンチルが挙げられる。

【0032】末端停止剤は、得られたポリカーボネート樹脂の全末端に対して少くとも5モル%、好ましくは少くとも10モル%末端に導入されることが望ましい。より好ましくは全末端に対して末端停止剤が80モル%以上導入されること、すなわち二価フェノールに由来する末端の水酸基(OH基)が20モル%以下であることがより好ましく、特に好ましくは全末端に対して末端停止剤が90モル%以上導入されること、すなわちOH基が10モル%以下の場合である。また、末端停止剤は単独でまたは2種以上混合して使用してもよい。

【0033】溶融エステル交換法による反応は、通常二価フェノールとカーボネートエステルとのエステル交換反応であり、不活性ガスの存在下に二価フェノールとカーボネートエステルとを加熱しながら混合して、生成するアルコールまたはフェノールを留出させる方法により行われる。反応温度は生成するアルコールまたはフェノールの沸点等により異なるが、通常120~350℃の範囲である。反応後期には系を $1.33 \times 10^3 \sim 1$

3.3Pa程度に減圧して生成するアルコールまたはフェノールの留出を容易にさせる。反応時間は通常1~4時間程度である。

【0034】カーボネートエステルとしては、置換されていてもよい炭素数6~10のアリール基、アラルキル基あるいは炭素数1~4のアルキル基などのエステルが挙げられる。具体的にはジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、m-クレジルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネートなどが挙げられ、なかでもジフェニルカーボネートが好ましい。

【0035】また、重合速度を速めるために重合触媒を用いることができ、かかる重合触媒としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、二価フェノールのナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属化合物、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属化合物、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルアミン、トリエチルアミン等の含窒素塩基性化合物、アルカリ金属やアルカリ土類金属のアルコキシド類、アルカリ金属やアルカリ土類金属の有機酸塩類、亜鉛化合物類、ホウ素化合物類、アルミニウム化合物類、珪素化合物類、ゲルマニウム化合物類、有機スズ化合物類、鉛化合物類、オスミウム化合物類、アンチモン化合物類、マンガン化合物類、チタン化合物類、ジルコニウム化合物類などの通常エステル化反応、エステル交換反応に使用される触媒を用いることができる。触媒は単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの重合触媒の使用量は、原料の二価フェノール1モルに対し、好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-3}$ 当量、より好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-4}$ 当量の範囲で選ばれる。

【0036】また、かかる重合反応において、フェノール性の末端基を減少するために、重縮反応の後期あるいは終了後に、例えばビス(クロロフェニル)カーボネート、ビス(プロモフェニル)カーボネート、ビス(ニト

ロフェニル)カーボネート、ビス(フェニルフェニル)カーボネート、クロロフェニルフェニルカーボネート、ブromoフェニルフェニルカーボネート、ニトロフェニルフェニルカーボネート、フェニルフェニルカーボネート、メトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネートおよびエトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネート等の化合物を加えることが好ましい。なかでも2-クロロフェニルフェニルカーボネート、2-メトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネートおよび2-エトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネートが好ましく、特に2-メトキシカルボニルフェニルフェニルカー

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + 0.45 \times [\eta]^2 c \quad (\text{但し} [\eta] \text{は極限粘度})$$

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M^{0.83}$$

$c = 0.7$

【0038】本発明のB成分である高分子微粒子は、光拡散性の観点から球状であるものが好ましく、真球状に近い形態であるほどより好ましい。更に高分子微粒子としては非架橋性モノマーに架橋性モノマーを重合して得られる有機架橋粒子を挙げることができる。非架橋性モノマーとしてはアクリル系モノマー、スチレン系モノマー、アクリロニトリル系モノマー、オレフィン系モノマーなどを挙げることができる。これらは単独でも2種以上を混合して使用することもできる。更にかかるモノマー以外の他の共重合可能なモノマーを使用することもできる。他の有機架橋粒子としては、シリコーン系架橋粒子を挙げることができる。一方、ポリエーテルサルホン粒子等の非晶性耐熱ポリマーの粒子も本発明の高分子微粒子として挙げることができる。かかるポリマーの粒子の場合には、A成分と加熱溶融混練した場合であっても微粒子の形態が損なわれることがないため、必ずしも架橋性モノマーを必要としない。

【0039】更に、本発明の高分子微粒子としては、各種のエポキシ樹脂粒子、ウレタン樹脂粒子、メラミン樹脂粒子、ベンゾグアナミン樹脂粒子、フェノール樹脂粒子等も使用可能である。

【0040】またかかるB成分の平均粒子径としては、0.01~50 μm のものが使用され、好ましくは0.1~10 μm 、より好ましくは0.1~8 μm のものが使用される。また粒径の分布については狭いものが好ましく、平均粒径 $\pm 2\mu\text{m}$ である粒子が全体の70重量%以上の範囲である分布を有するものがより好ましい。

【0041】またB成分の屈折率は、A成分の屈折率との差の絶対値が0.02~0.2であることが好ましく、かかる範囲では光拡散性と光線透過率の高いレベルで両立することが可能となる。より好ましくは、B成分の屈折率がA成分の屈折率よりも低い場合である。

【0042】かかるB成分の中でも好ましくは有機架橋粒子が使用できる。かかる有機架橋粒子において使用されるアクリル系モノマーとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチ

ボネートが好ましく使用される。

【0037】ポリカーボネート樹脂の分子量は特定されないが、分子量が10,000未満であると高温特性等が低下し、40,000を超えると成形加工性が低下するようになるので、粘度平均分子量で表して10,000~40,000のものが好ましく、14,000~30,000のものが特に好ましい。また、ポリカーボネート樹脂の2種以上を混合しても差し支えない。本発明でいう粘度平均分子量は塩化メチレン100mlにポリカーボネート樹脂0.7gを20℃で溶解した溶液から求めた比粘度(η_{sp})を次式に挿入して求める。

ルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、フェニルメタクリレート等を単独でまたは混合して使用することが可能である。この中でも特にメチルメタクリレートが特に好ましい。

【0043】スチレン系モノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン(ビニルトルエン)、エチルスチレン等のアルキルスチレン、ブromo化スチレン等のハロゲン化スチレンを使用することができ、この中でも特にスチレンが好ましい。アクリロニトリル系モノマーとしては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルを使用することができる。またオレフィン系モノマーとしてはエチレン、各種ノルボルネン型化合物等を使用することができる。更に他の共重合可能な他のモノマーとしては、グリシジルメタクリレート、N-メチルマレイミド、無水マレイン酸等を例示でき、また結果としてN-メチルグルタルイミド等の単位を有することもできる。

【0044】一方かかるビニル系非架橋性モノマーに対する架橋性モノマーとしては、例えば、ジビニルベンゼン、アリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアネート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコール(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルジ(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

【0045】アクリル系モノマー等からなる有機架橋粒子の製造方法としては、一般的な乳化重合法の他、過硫酸カリウム等の開始剤を使用するソープフリー重合法、シード重合法、二段階膨潤重合法等を挙げることができる。また懸濁重合法においても、水相とモノマー相とを

個別に保持して両者を正確に連続式の分散機に供給し、粒子径を分散機の回転数で制御する方法や、同様に連続式の製造方法において分散能を有する水性液体中にモノマー相を数〜数十 μm の細径オリフィスまたは多孔質フィルターを通すことにより供給し粒径を制御する方法なども可能である。

【0046】シリコン系架橋粒子は、シロキサン結合を主骨格としてケイ素原子に有機置換基を有するものであり、ポリメチルシルセスキオサンに代表される架橋度の高いものと、メチルシリコンゴム粒子に代表される架橋度の低いものがあるが、本発明ではポリメチルシルセスキオサンに代表される架橋度の高いものが好ましい。かかるシリコン系架橋粒子のケイ素原子に置換する有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルカン基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラールキル基等の他、カルボキシ基、カルボニル基、エステル基、エーテル基等を使用することができる。

【0047】かかるシリコン系架橋粒子の製造法としては、3官能性のアルコキシシラン等を水中で加水分解と縮合反応によってシロキサン結合を成長させながら3次元架橋した粒子を形成させる方法が一般的であり、かかる粒子径は例えば触媒のアルカリ量や攪拌工程等により制御可能である。

【0048】一方、有機架橋粒子以外的高分子微粒子の製造方法としては、スプレードライ法、液中硬化法（凝固法）、相分離法（コアセルベーション法）、溶媒蒸発法、再沈殿法等の他、これらを行う際にノズル振動法等を組み合わせたものを挙げることができる。

【0049】B成分の形態としては、单相重合体の他、コアシェル重合体の形態、またに2種以上の成分が相互に絡み合った構造を有するIPN構造をとることも可能である。また無機微粒子のコアとし有機架橋粒子の成分をシェルとする、または有機架橋粒子をコアとしエポキシ樹脂、ウレタン樹脂等をシェルとする等の複合型粒子も使用することができ、

【0050】B成分の割合は、A成分とB成分の合計100重量%当たり、0.005~20重量%、好ましくは0.01~15重量%、特に好ましくは0.02~5重量%である。0.005重量%未満で十分な光拡散性が得られず、20重量%を超えると光線透過率が不十分となるので好ましくない本発明のC成分はc-1成分、c-2成分、c-3成分から選ばれた少なくとも一種以上の特定のリン系安定剤であり、その合計を100重量%とした時、c-1成分が40~90重量%、c-2成分が5~25重量%およびc-3成分が5~50重量%であることが好ましい。より好ましくは、c-1成分が40~80重量%、c-2成分が5~25重量%およびc-3成分が5~50重量%であり、最も好ましくは、c-1成分が55~80重量%、c-2成分が5~25

重量%およびc-3成分が5~45重量%である。C成分の割合は、A成分とB成分の合計100重量部に対して0.0001~0.05重量部であり、より好ましくは0.001~0.04重量部、特に0.002~0.03重量部が好ましい。0.001重量部未満では十分な耐変色性を得られず、0.05重量部を超えると耐変色性が劣るようになり好ましくない。

【0051】本発明のc-1成分の具体的例としては、テトラキス(2, 4-ジ-*iso*-プロピルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 4-ジ-*n*-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)-4, 3'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)-3, 3'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 6-ジ-*iso*-プロピルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 6-ジ-*n*-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)-4, 3'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)-3, 3'-ビフェニレンジホスホナイト等があげられ、テトラキス(ジ-*tert*-ブチルフェニル)-ビフェニレンジホスホナイトが好ましく、テトラキス(2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)-ビフェニレンジホスホナイトがより好ましい。このテトラキス(2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)-ビフェニレンジホスホナイトは、2種以上の混合物が好ましく、具体的にはテトラキス(2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト(c-1-1成分)、テトラキス(2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)-4, 3'-ビフェニレンジホスホナイト(c-1-2成分)および、テトラキス(2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)-3, 3'-ビフェニレンジホスホナイト(c-1-3成分)の3種の混合物がより好ましい。また、この混合物の混合比は、c-1-1成分、c-1-2成分およびc-1-3成分を重量比で100:37~64:4~14の範囲が好ましく、100:40~60:5~11の範囲がより好ましい。

【0052】本発明のc-2成分の具体的例としては、ビス(2, 4-ジ-*i*so-*p*ロピルフェニル)-4-フェニル-フェニルホスホナイト、ビス(2, 4-ジ-*n*-*p*チルフェニル)-3-フェニル-フェニルホスホナイト、ビス(2, 4-ジ-*t*er-*t*-*p*チルフェニル)-4-フェニル-フェニルホスホナイト、ビス(2, 4-ジ-*t*er-*t*-*p*チルフェニル)-3-フェ

ニルフェニルホスホナイトビス(2, 6-ジ-iso-
アロピルフェニル)-4-フェニルフェニルホス
ホナイト、ビス(2, 6-ジ-n-ブチルフェニル)-3-
フェニルフェニルホスホナイト、ビス(2, 6-ジ-
tert-ブチルフェニル)-4-フェニルフェニ
ルホスホナイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチル
フェニル)-3-フェニルフェニルホスホナイト等が
あげられ、ビス(ジ-tert-ブチルフェニル)-フ
ェニルフェニルホスホナイトが好ましく、ビス(2,
4-ジ-tert-ブチルフェニル)-フェニルフェ
ニルホスホナイトがより好ましい。このビス(2, 4-
ジ-tert-ブチルフェニル)-フェニルフェニ
ルホスホナイトは、2種以上の混合物が好ましく、具体的
にはビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-
4-フェニルフェニルホスホナイト(c-2-1成
分)および、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェ
ニル)-3-フェニルフェニルホスホナイト(c-2-
2成分)の混合物がより好ましい。また、この混合物
の混合比は、c-2-1成分および、c-2-2成分を
重量比で5:1~4の範囲が好ましく、5:2~3の範
囲がより好ましい。

【0053】本発明のc-3成分の具体的例としては、
トリス(ジメチルフェニル)ホスファイト、トリス(ジ
エチルフェニル)ホスファイト、トリス(ジ-iso-
アロピルフェニル)ホスファイト、トリス(ジ-n-ブ
チルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-
tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2,
6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト等が
あげられ、トリス(ジアルキル置換フェニル)ホスファ
イトが好ましく、トリス(ジ-tert-ブチルフェニ
ル)ホスファイトがより好ましく、トリス(2, 4-ジ-
tert-ブチルフェニル)ホスファイトが特に好ま
しい。かかるc-3成分の化合物は1種または2種以上
の混合物であってもよい。

【0054】本発明のD成分であるトリメチルホスフェ
ートは、特に耐溶融変色性が必要とされる条件に適合し
た化合物である。D成分の割合は、A成分とB成分の合
計100重量部に対して0.001~1.0重量部であ
り、より好ましくは0.01~1.0重量部であり、特
に0.02~0.08重量部が好ましい。0.01重量
部未満では耐溶融変色性が得られず、1.0重量部を超
えると本発明の光拡散性芳香族ポリカーボネート樹脂組
成物に変質を起こすようになり好ましくない。

【0055】本発明のE成分であるヒンダードフェノ
ール系化合物は、特に耐乾熱変色性が必要とされる条件に
適合した化合物である。ヒンダードフェノール化合物と
しては、例えばビタミンE、n-オクタデシル-β-
(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチ
ルフェル)プロピオネート、2-tert-ブチル-6-
(3'-tert-ブチル-5'-メチル-2'-ヒ

ドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレ
ート、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-(N, N-ジ
メチルアミノメチル)フェノール、3, 5-ジ-ter
t-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネートジエ
チルエステル、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-
6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレ
ンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノ
ール)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-tert-
ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-
メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2, 2'-
ジメチレンビス(6-α-メチルベンジル-p-ク
レゾール) 2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ-
tert-ブチルフェノール)、2, 2'-ブチリデ
ンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノ
ール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-
tert-ブチルフェノール)、トリエチレングリコール
-N-ビス-3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロ
キシ-5-メチルフェニル)プロピオネート、1, 6-
ヘキサンジオールビス[3-(3, 5-ジ-tert-
ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ビ
ス[2-tert-ブチル-4-メチル-6-(3-ter
t-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)
フェニル]テレフタレート、3, 9-ビス{2-[3-
(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチル
フェニル)プロピオニルオキシ]-1, 1, -ジメチル
エチル}-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ
[5, 5]ウンデカン、4, 4'-チオビス(6-ter
t-ブチル-m-クレゾール)、4, 4'-チオビス
(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、
2, 2'-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチ
ルフェノール)、ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-
4-ヒドロキシベンジル)スルフィド、4, 4'-ジ-
チオビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノ
ール)、4, 4'-トリチオビス(2, 6-ジ-ter
t-ブチルフェノール)、2, 4-ビス(n-オクチル
チオ)-6-(4-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-ter
t-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、
N, N'-ヘキサメチレンビス-(3, 5-ジ-ter
t-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナミド)、N,
N'-ビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-
ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、
1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-
tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリ
メチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-
ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス
(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェ
ニル)イソシアヌレート、トリス(3, 5-ジ-ter
t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレ
ート、1, 3, 5-トリス(4-tert-ブチル-3-
ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)イソシアヌレ

ート、1, 3, 5-トリス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]エチルイソシアヌレート、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンなどを挙げることができる。これらは1種または2種以上を併用することができる。

【0056】中でも、n-オクタデシル-β-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオネート、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、トリエチレングリコール-N-ビス-3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート、1, 6-ヘキサンジオールビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、3, 9-ビス{2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]-1, 1, -ジメチルエチル}-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカンが好ましい。これらは1種もしくは2種以上を併用することができる。かかるヒンダードフェノール系化合物の割合は、A成分とB成分の合計100重量部に対して0.001~1.0重量部であり、0.005~0.8重量部が好ましく、0.01~0.5重量部がより好ましい。この配合量が0.001重量部未満では、耐乾熱変色性や耐溶融変色性に劣り、1.0重量部を越えると本発明の光拡散性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物が変質を起こすようになり好ましくない。

【0057】本発明のF成分である蛍光増白剤は、樹脂等の色調を白色あるいは青白色に改善するために用いられるものであれば特に制限はなく、例えばスチルベン系、ベンズイミダゾール系、ベンズオキサゾール系、ナフタルイミド系、ローダミン系、クマリン系、オキサジン系化合物等が挙げられる。具体的には例えばC I Fluorescent 219や、イーストマンケミカル社製EASTOBRITE OB-1などを挙げることができる。ここで蛍光増白剤は、光線の紫外部のエネルギーを吸収し、このエネルギーを可視部に放射する作用を有するものである。蛍光増白剤の割合はA成分とB成分の合計100重量部に対して0~0.5重量部であり、より好ましくは0~0.3重量部である。0.5重量部を超えても該組成物の色調の改良効果は小さく、さらに高価な蛍光増白剤の配合量が多くなりコスト高となる。

【0058】本発明の光拡散性芳香族ポリカーボネート樹脂には、更に慣用の他の添加剤を本発明の効果を損なわない範囲で配合することも可能である。例えば難燃剤、紫外線吸収剤、光安定剤、離型剤、滴下防止剤、難燃助剤、染料、顔料、蓄光顔料、蛍光染料、帯電防止剤、流動改質剤、結晶核剤、無機および有機の抗菌剤、

光触媒系防汚剤(微粒子酸化チタン、微粒子酸化亜鉛など)、グラフトゴムに代表される衝撃改質剤、赤外線吸収剤、フォトクロミック剤を配合することができる。

【0059】本発明の難燃剤(G成分)としては、テトラブROMビスフェノールA、テトラブROMビスフェノールAのオリゴマー、ブROM化ビスフェノール系エポキシ樹脂、ブROM化ビスフェノール系フェノキシ樹脂、ブROM化ビスフェノール系ポリカーボネート、ブROM化ポリスチレン、ブROM化架橋ポリスチレン、ブROM化ポリフェニレンエーテル、ポリジブROMフェニレンエーテル、デカブROMジフェニルオキサジビスフェノール縮合物および含ハロゲンリン酸エステルに代表されるハロゲン系難燃剤;モノホスフェート化合物としてトリフェニルホスフェート、縮合リン酸エステルとしてレゾルシノールビス(ジキシレニルホスフェート)、ビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)、およびビスフェノールAビス(ジキシレニルホスフェート)、その他ペンタエリスリトールジフェニルジホスフェートなどに代表される有機リン酸エステル系難燃剤;ポリリン酸アンモニウム塩、リン酸アルミニウム、リン酸ジルコニウムなどの無機系リン酸塩、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの無機金属化合物の水和物、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛、酸化マグネシウム、酸化モリブデン、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化アンチモンなどに代表される無機系難燃剤;パーフルオロブタンスルホン酸カリウム、パーフルオロブタンスルホン酸カルシウム、パーフルオロブタンスルホン酸セシウム、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸カリウム、ジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸カリウム、β-ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物に代表される有機アルカリ(土類)金属塩系難燃剤;フェニル基、ビニル基およびメチル基を含有する(ポリ)オルガノシロキサン化合物や(ポリ)オルガノシロキサンとポリカーボネート樹脂の共重合体に代表されるシリコン系難燃剤;フェノキシホスファゼンオリゴマーや環状フェノキシホスファゼンオリゴマーに代表されるホスファゼン系難燃剤などを挙げることができる。

【0060】その他、難燃助剤としては、アンチモンナトリウム、三酸化アンチモン等が挙げられ、滴下防止剤としてはフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン等を代表的に挙げることができる。更にかかるポリテトラフルオロエチレンは、配合時の形態として分散液状、分散液と他のポリマーとを共凝固等することにより得られた被覆状物等であり微分散形態が可能であるものが好ましい。また核剤としては、例えばステアリン酸ナトリウム、エチレン-アクリル酸ナトリウム等を挙げることができる。

【0061】G成分、難燃助剤、滴下防止剤は、通常A成分とB成分の合計100重量部に対して0.01~1.0重量部程度が好ましい。

【0062】本発明の紫外線吸収剤（H成分）としては、具体的に、ベンゾフェノン系では、2，4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ベンジロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホキシトリハイドライドライトベンゾフェノン、2，2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2，2'，4，4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2，2'-ジヒドロキシ-4，4'-ジメトキシベンゾフェノン、2，2'-ジヒドロキシ-4，4'-ジメトキシ-5-ソジウムスルホキシベンゾフェノン、ビス（5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル）メタン、2-ヒドロキシ-4-n-ドデシルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン等があげられ、ベンゾトリアゾール系では、2-（2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2-ヒドロキシ-3，5-ジクミルフェニル）フェニルベンゾトリアゾール、2-（2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、2，2'-メチレンビス〔4-（1，1，3，3-テトラメチルブチル）-6-（2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）フェノール〕、2-（2-ヒドロキシ-3，5-ジ-tert-ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2-ヒドロキシ-3，5-ジ-tert-ブチルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、2-（2-ヒドロキシ-3，5-ジ-tert-アミルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2-ヒドロキシ-3，5-ジクミルフェニル）フェニルベンゾトリアゾール、2-（2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、2，2'-メチレンビス〔4-（1，1，3，3-テトラメチルブチル）-6-（2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）フェノール〕である。

【0063】本発明の紫外線吸収剤（H成分）は、通常A成分とB成分の合計100重量部に対して0.02～2重量部程度が好ましい。

【0064】また光安定剤としては、特にヒンダードアミン系の光安定剤を挙げることができ、具体的にはビス（2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル）セバケート、ビス（1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ピペリジル）セバケート、ビス（1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ピペリジル）-2-（3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）-2-n-ブチルマロネート、1，2，3，4-ブタンカルボン酸と2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジノールとトリデシルアルコールとの縮合物、1，2，3，4-ブタンジカルボン酸と1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ピペリジノールとトリデシルアルコールとの縮合物、テトラキス（2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル）-1，2，3，4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス（1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ピペリジル）-1，2，3，4-ブタンテトラカルボキシレート、ポリ〔〔6-（1，1，3，3-テトラメチルブチル）アミノ-1，3，5-トリアジン-2，4-ジイル〕〔（2，2，6，6-テトラメチルピペリジル）イミノ〕ヘキサメチレン〔（2，2，6，6-テトラメチルピペリジル）イミノ〕〕、ポリ〔〔6-モルフォリノ-s-トリアジン-2，4-ジイル〕〔（2，2，6，6-テトラメチルピペリジル）イミノ〕ヘキサメチレン〔（2，2，6，6-テトラメチルピペリジル）イミノ〕〕、1，2，3，4-ブタンテトラカルボン酸と2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジノールと β ， β ， β' ， β' -テトラメチル-3，9-（2，4，8，10-テトラオキサスピロ〔5，5〕ウンデカン）ジエタノールとの縮合物、N，N'-ビス（3-アミノプロピル）エチレンジアミンと2，4-ビス〔N-ブチル-N-（1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ピペリジル）アミノ〕-クロロ-1，3，5-トリアジンとの縮合物、1，2，3，4-ブタンテトラカルボン酸と1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ピペリジノールと β ， β ， β' ， β' -テトラメチル-3，9-（2，4，8，10-テトラオキサスピロ〔5，5〕ウンデカン）ジエタノールとの縮合物、ポリメチルプロピル3-オキシ-〔4-（2，2，6，6-テトラメチル）ピペリジニル〕シロキサンなどを挙げることができる。かかる光安定剤は1種もしくは2種以上を併用することができる。

【0065】本発明で好ましく使用する離型剤は、その90%重量以上が一価アルコールと一価脂肪酸のエステルおよび/または多価アルコールと脂肪酸のフルエステルからなる離型剤である。

【0066】本発明で好ましく使用する離型剤であるところの一価または多価アルコールの高級脂肪酸フルエス

テルは、炭素原子数1~20の一価または多価アルコールと炭素原子数5~30の飽和脂肪酸とのフルエステルであることが好ましい。かかる一価または多価アルコールと飽和脂肪酸とのフルエステルとしては、ステアリルステアレート、パルミチルパルミテート、ブチルステアレート、メチルラウレート、イソプロピルパルミテート、2-エチルヘキシルステアレート、ステアリン酸モノグリセリド、ステアリン酸トリグリセリド、ソルビタンジステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレート、ペンタエリスリトールテトラペラルゴネート、プロピレングリコールジステアレート等が挙げられ、単独あるいは二種以上の混合物で用いることができる。なかでも、ステアリン酸モノグリセリド、ステアリン酸トリグリセリド、ステアリルステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレートが好ましく用いられる。

【0067】かかる離型剤を使用する場合は、目的に応じて種々の割合をとることが可能であるが、通常A成分とB成分の合計100重量部に対して0.02~1重量部程度が好ましい。

【0068】更に本発明の光拡散性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物には、アンスラキノ系染料、ペリレン系染料、クマリン系染料、チオインジゴ系染料、チオキサントン系染料などに代表される各種の蛍光染料や、紺青等のフェロシアン化物、ペリノン系染料、キノリン系染料、キナクリドン系染料、ジオキサジン系染料、イソインドリノン系染料、フタロシアニン系染料等に代表される有機系染料を配合することができ、これらはA成分およびB成分の合計100重量部に対して、0.0001~2重量部程度が好ましい。

【0069】本発明の光拡散性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物の製造は任意の方法が採用される。タンブラー、V型ブレンダー、スーパーミキサー、ナウターミキサー、バンバリーミキサー、混練ロール、一軸押出機や二軸押出機等の押出機等で混合する方法が適宜用いられる。その他溶融重合終了後ポリカーボネート樹脂を溶融状態に保ったままリン系安定剤や添加剤を添加する方法や、溶液状態の芳香族ポリカーボネート樹脂と乳化液状の高分子微粒子を混合し更にリン系安定剤や添加剤を配合して、その後溶媒等を除去する方法も取ることができる。

【0070】また本発明の光拡散性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は通常高度な光学的特性を要求される分野に使用されることが多いことから、かかる光学特性を阻害する異物の存在を少なくすることが好ましい。かかる好ましい樹脂組成物を得るためには、原料として異物量の少ないものを使用するとともに、押出機やペレタイザー等の製造装置を清浄な空気の雰囲気下に設置すると共に、冷却バス用の冷却水についても異物量の少ないものを使用し、更に原料の供給ホッパー、供給流路や、得られたペレットの貯蔵タンク等についてもより清浄な空

気で満たすことが好ましい。例えば特開平11-21357号公報に提案されていると同様な方法をとることができる。

【0071】かくして得られる光拡散性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は、そのまま又は溶融押出機で一旦ペレット状にしてから用いることができる。更に各種押出機や射出成形機等によりフィルム状、シート状、繊維状、各種の成形品形状とすることができる。またこれらにより得られた各種の成形品は、照明カバー、液晶表示板等々に使用される光ガイド等の各種用途に使用可能である。特に浴室の照明グローブ等の高温多湿下にて使用される用途において有用であり、またブロー成形品の場合には分岐成分を有する本発明の光拡散性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物の使用が有用である。

【0072】

【発明の実施の形態】以下に実施例を示し本発明を具体的に説明する。本発明はこれに限定されるものではない。なお、実施例中の部は重量部、%は重量%である。評価は下記の(1)~(6)の方法により行った。

【0073】(1) b値：一辺150mm、厚み2mmの平板状試験片を射出成形機〔東芝機械(株)製：IS-150EN〕によりシリンダー温度300℃、金型温度100℃、成形サイクル30~40秒で成形し、東京電色工業(株)製のカラーアナライザーTR-1800MK-IIを使用して、JIS Z8722に従い測定したハンター表色系b値で示した。

【0074】(2) 溶融変色値：一辺150mm、厚み2mmの平板状試験片を射出成形機〔東芝機械(株)製：IS-150EN〕によりシリンダー温度300℃、金型温度100℃、成形サイクル30~40秒、および1230秒~1240秒で成形(冷却時間を延長)し、東京電色工業(株)製のカラーアナライザーTR-1800MK-IIを使用して、JIS Z8722に従い測定した成形サイクル30~40秒と成形サイクル1230秒~1240秒とのハンター表色系色差(ΔE)で示した。

【0075】(3) 乾熱変色値：一辺150mm、厚み2mmの平板状試験片を(1)と同条件で成形し、130℃で250時間処理し、東京電色工業(株)製のカラーアナライザーTR-1800MK-IIを使用して、JIS Z8722に従い測定した処理後の色相と処理前の色相とのハンター表色系色差(ΔE)で示した。

【0076】(4) 湿熱変色値：一辺150mm、厚み2mmの平板状試験片を(1)と同条件で成形し、110℃、100%RHで250時間処理し、東京電色工業(株)製のカラーアナライザーTR-1800MK-IIを使用して、JIS Z8722に従い測定した処理後の色相と処理前の色相とのハンター表色系色差(ΔE)で示した。

【0077】(5) 全光線透過率：一辺150mm、厚

み2mmの平板状試験片を(1)と同条件で成形し、村上色彩技術研究所(株)製のヘーズメーターHR-100を使用して、その厚み方向の透過率をASTM D1003に従い測定した。

【0078】(6)分散度:一辺150mm、厚み2mmの平板状試験片を(1)と同条件で成形し、日本電色工業(株)製の分散度測定計を使用して測定した。測定方法を図1に示した。尚、分散度とは図1において光線を上方から垂直に試験片面に当てたとき $\gamma=0$ 度のときの透過光量を100とした場合、その透過光量が50になるときの γ の角度をいう。

【0079】[実施例1~14、比較例1~8]表1~3記載の芳香族ポリカーボネート樹脂、高分子微粒子、特定のリン系安定剤、トリメチルホスフェート、ヒンダードフェノール系化合物および蛍光増白剤を表1~3に示す割合でドライブレンドした後、スクリュウ径30mmダルメージ2段のベント付一軸押出機[ナカタニ機械(株)製:VSK-30]により、シリンダー温度290℃で熔融混練し、押出し、ストランドカットしてペレットを得、得られたペレットを120℃で5時間熱風循環式乾燥機により乾燥した。このペレットを用いて各種の評価を行い、その結果を表1~3に示した。

【0080】尚、表1~3記載の各成分は以下の通りである。

(A成分)

A :ビスフェノールAとホスゲンから異物の混入に注意を払い、常法によって作られた粘度平均分子量22,500のポリカーボネート樹脂(かかるポリカーボネート樹脂は、樹脂20gを塩化メチレンの1重量%溶液としたとき、目開き100 μ mのフィルターにより濾過した際残存する異物量が0個、および50 μ mのフィルターにより濾過した際残存する異物量が3個であった)

(B成分)

B-1 :ビーズ状架橋アクリル粒子

[積水化成工業(株)製 MBX-5(平均粒径 5 μ m)]

B-2 :ビーズ状架橋シリコン粒子

[東芝シリコン(株)製 トスパール120(平均粒径 2 μ m)]

(B成分以外)

B-3 :ビーズ状ガラス中空粒子

[東芝バロティーニ(株)製 HSC-110(平均粒径 8~12 μ m)]

(C成分)

C-1 :以下のc-1成分、c-2成分およびc-3

成分の71:15:14(重量比)の混合物

c-1成分:テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,3'-ビフェニレンジホスホナイト、およびテトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-3,3'-ビフェニレンジホスホナイトの100:50:10(重量比)混合物

c-2成分:ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4-フェニルフェニルホスホナイトおよびビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-3-フェニルフェニルホスホナイトの5:3(重量比)混合物

c-3成分:トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト

(C成分以外)

C-2 :トリス(ノニルフェニル)ホスファイト

(D成分)

D-1 :トリメチルホスフェート

(D成分以外)

D-2 :トリフェニルホスフィン

(E成分)

E :n-オクタデシル-3-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオネート

(F成分)

F :蛍光増白剤

[日本化薬(株)製 カヤライトOS]

F-1:蛍光増白剤

[ヘキスト社製 ホスタルクスKSN]

(G成分)

G-1 :臭素化ビスフェノール系カーボネートオリゴマー

[帝人化成(株)製 ファイヤガードFG7000]

G-2 :トリフェニルホスフェート

[大八化学(株)製 TPP]

G-3 :レゾルシノールビス(ジキシレニルホスフェート)

[旭電化工業(株)製 アデカスタブFP500]

(H成分)

H-1 :モノベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤

[ケミプロ化成(株)製 ケミソープ79]

H-2 :ジベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤

[旭電化工業(株)製 アデカスタブLA-31]

【0081】

【表1】

		単位	実施例						
			1	2	3	4	5	6	7
組成	A	重量%	99	95	95	90	99.8	99.5	99
	B-1	"	1	5	5	10	0.1		
	B-2	"							
	B-3	"						0.5	1
	C	*重量部	0.003	0.003	0.01	0.003	0.003	0.003	0.003
	C-2	"							
	D	"	0.05	0.05	0.1	0.05	0.005	0.005	0.05
	D-2	"							
	E	"	0.15	0.15	0.15	0.3	0.15	0.15	0.15
	F	"		0.02	0.1	0.02	0.02	0.02	0.02
特性	b値		-7.3	-8.4	-9.1	-8.6	-8.6	-8.7	-8.1
	溶融変色値 ΔE		0.38	0.44	0.40	0.42	0.23	0.49	0.42
	乾熱変色値 ΔE		1.3	1.5	1.4	1.4	0.5	1.5	1.5
	湿熱変色値 ΔE		2.0	2.5	2.9	2.9	1.7	2.3	2.6
	分散度	°	26	58	58	61	3	51	60
	Tt	%	78.1	58.1	58.8	48.2	91.1	62.8	57.5

※A成分とB成分を配合してなる組成物100重量部に対する重量部

【0082】

【表2】

		単位	実施例										
			8	9	10	11	12	13	14				
組成	A	重量%	95	95	95	95	95	95	95				
	B	"	5	5	5	5	5	5	5				
	C	※重量部	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003				
	C-1	"											
	C-2	"											
	D	"	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05				
	D-1	"											
	D-2	"											
	E	"	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15				
	F	"	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02				
	F-1	"											
特性	G	"	1										
	G-1	"											
	G-2	"		3									
	G-3	"			3								
	H	"											
	H-1	"				0.1							
	H-2	"					0.1	0.1	0.1				
	b値		-8.4	-8.4	-8.1	-7.5	-7.3	-7.8	-7.6				
	溶融変色値 ΔE		0.46	0.44	0.46	0.46	0.48	0.49	0.51				
	乾熱変色値 ΔE		1.5	1.5	1.5	1.5	1.7	1.7	1.9				
	湿熱変色値 ΔE		2.7	2.5	2.9	2.7	2.9	2.5	2.7				
分散度		°	58	58	58	58	58	15	15				
	Tt	%	58.1	58.1	58.0	57.9	57.8	88.2	88.1				

※A成分とB成分を配合してなる組成物100重量部に対する重量部

【0083】

【表3】

		単位	比較例							
			1	2	3	4	5	6	7	8
組成	A	重量%	95	95	95	95	95	95	95	95
	B-1	"	5	5	5	5	5	5	5	
	B-2	"								
	B-3	"								5
	C-1	*重量部			1.5	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
	C-2	"	0.003							
	D-1	"	0.05	0.05	0.05	2.0			0.05	0.05
	D-2	"						0.05		
	E	"	0.15	0.15	0.15	0.15	1.5	0.15		0.15
	F	"	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
特性	b値		-8.3	-6.7	-6.8	-6.2	-7.2	-6.1	-7.9	-5.7
	熔融変色値 ΔE		0.42	0.65	0.63	0.62	0.63	0.82	0.64	1.56
	乾熱変色値 ΔE		1.4	4.2	3.4	3.3	3.8	3.7	4.3	6.8
	湿熱変色値 ΔE		4.2	2.8	3.6	4.3	3.1	5.8	2.9	9.5
	分散度	°	58	58	58	58	58	58	58	25
	Tt	%	58.0	57.6	57.6	57.4	57.8	57.2	57.9	56.0

※A成分とB成分を配合してなる組成物100重量部に対する重量部

【0084】表1～3で明らかなように、実施例1～14から、高分子微粒子、特定のリン系安定剤、トリメチルホスフェート、ヒンダードフェノール系化合物および蛍光増白剤を特定の範囲で添加することにより、本発明の光拡散性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は高い光

拡散性を有し、かつ熔融滞留時の該組成物の変色が抑制され、熱や湿気に曝されても優れた色調を保持していることがわかる。

【0085】さらに実施例8～12で示すように、難燃剤や紫外線吸収剤の添加は、本発明の効果を損なわない

範囲であれば、高い光拡散性を有し、かつ熔融滞留時の該組成物の変色が抑制され、熱や湿気に曝されても優れた色調を保持することは明らかである。

【0086】比較例1はC成分が本発明の示す特定のリン系安定剤以外のリン系安定剤であるが、その組成物が示す湿熱変色値は実施例2に比べて大きく、変色が激しいことがわかる。

【0087】比較例2はC成分である特定のリン系安定剤を添加していないものであるが、その組成物が示す b 値は実施例2に比べて低く、すなわち成形サイクルが30～40秒と短い時でさえ比較例2の色調は黄色味が強く、実施例2に比べ不十分であることがわかる。さらに比較例2は実施例2に比べ、熔融変色値や乾熱変色値が大きい。

【0088】比較例3はC成分である特定のリン系安定剤を請求の範囲を超えて添加したものであるが、実施例2に比べ熔融変色値、乾燥変色値および湿熱変色値が大きいことがわかる。

【0089】比較例4、5はD成分であるトリメチルホスフェートおよび／またはE成分であるヒンダードフェノール系化合物を請求の範囲外で添加したものであるが、実施例2に比べ熔融変色値、乾燥変色値および湿熱変色値が大きいことがわかる。

【0090】比較例6はD成分をトリフェニルホスフィンに変えたものであるが、実施例2に比べ、各種色調が劣る。

【0091】比較例7はヒンダードフェノール化合物を含有しない場合であるが、実施例2に比べ熔融変色値、乾燥変色値および湿熱変色値が大きいことがわかる。

【0092】比較例8はB成分が無機系粒子のガラス中空粒子であるが、その組成物の示す分散度は全光線透過率がほぼ同水準である実施例2、3および6に比べ大幅に低く光拡散性に劣る上、実施例に比べ b 値が低く、さらに熔融変色値、乾熱変色値および湿熱変色値が大きいことがわかる。

【0093】

【発明の効果】本発明の光拡散性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は、高い光拡散性を有し、かつ熔融滞留時の組成物の変色が抑制され、熱や湿気に曝されても優れた色調を保持する芳香族ポリカーボネート樹脂組成物である。それ故、各種照明カバー、透過型ディスプレイ用の光拡散板、自動車メーター用の拡散板、各種銘板などの光拡散性が要求される用途に有用であり、その工業的価値が高い。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明における分散度の測定方法を示す概略図である。

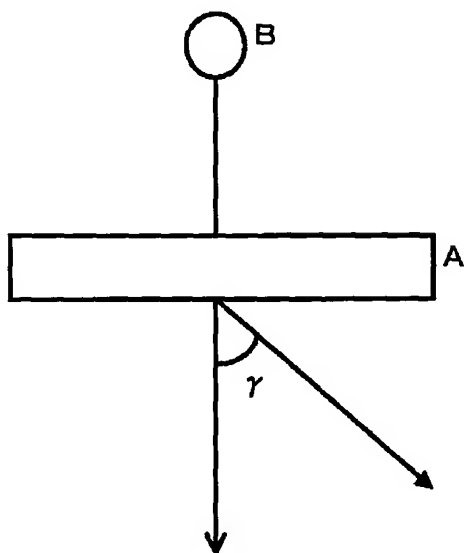
【符号の説明】

A 試験片（平板状）

B 光源

γ 拡散光角度

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

7-73-ト'(参考)

C O 8 L 101/12

C O 8 L 101/12

Fターム(参考) 4J002 BB052 BC012 BC042 BC082
BC092 BC112 BG022 BG042
BG052 BG062 BG072 BG102
BK002 BN122 BN172 CG011
CG021 CP032 CP052 EB118
EJ017 EJ027 EJ037 EJ047
EL098 EL127 EN107 EN138
EP017 EQ027 EU028 EU118
EU187 EU197 EU228 EU238
EV077 EV247 EW049 EW066
EW116 EW127 FD040 FD050
FD066 FD067 FD069 FD090
FD098 FD130 FD160 GP01
GQ00